

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-051455

(43)Date of publication of application : 21.02.1990

(51)Int.Cl.

C04B 16/06

(21)Application number : 63-198874

(71)Applicant : TEIJIN LTD
SUMITOMO CONSTR CO LTD

(22)Date of filing : 11.08.1988

(72)Inventor : KOBAYASHI KAZUSUKE
NISHIMURA TSUGIO
NISHIOKA SUMIO
KAKIHARA RYUICHI
MUKAI KUNIHIRO
HONMA HIDEYO

(54) BAR MATERIAL FOR PRESTRESSED CONCRETE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve resistance to breakage of chuck in a clamping stage of prestressed concrete using FRP bars by specifying a thickness of resin layer from outermost reinforcing fibers to the surface of the FRP bar material, and the surface hardness of the bar material.

CONSTITUTION: In a fiber reinforced plastic bar material to be used as stretching material for prestressed concrete, the thickness of a resin layer from the reinforced fiber at the outermost layer to the surface of the bar material in a sectional face of the bar material, is regulated to 20-1000 μ , and the surface hardness of the bar material is regulated to 20-90 Barcol hardness. If the thickness of the resin layer is <20 μ , insufficient effect for preventing clamping is obtd. If it exceeds 1000 μ , a breakage of the resin layer may be generated when a lateral compressive stress exerts during clamping. If the surface hardness is <20, a slip of chuck may cause due to insufficiency of rigidity against a lateral compressive stress in the stage of clamping. If it exceeds 90, a breakage of chuck may be caused.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平2-51455

⑤Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号
 C 08 L 23/02 LCG 7107-4J
 23/26 LDA 7107-4J
 51/06 LLE 7142-4J
 // B 32 B 5/18 7016-4F
 25/14 8517-4F

⑭公告 平成2年(1990)11月7日

発明の数 1 (全5頁)

⑮発明の名称 接着性熱可塑性エラストマー

⑯特 願 昭57-138119

⑰公 開 昭59-27935

⑱出 願 昭57(1982)8月9日

⑲昭59(1984)2月14日

⑳発 明 者 内 山 晃 千葉県市原市有秋台東3の2
 ㉑発 明 者 酒 巻 昇 千葉県市原市有秋台西2の4の1
 ㉒発 明 者 阿 部 俊 次 千葉県市原市有秋台東3の2
 ㉓出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
 会社
 ㉔代 理 人 弁理士 吉 田 俊 夫
 審 査 官 杉 原 進
 ㉕参 考 文 献 特開 昭59-1561(JP, A)

1

2

⑳特許請求の範囲

1 ポリオレフィン系樹脂、エチレン・ α -オレフィン共重合ゴムの部分架橋物およびカルボキシル基またはその無水物基含有エチレン・ α -オレフィン共重合ゴムのブレンド体からなり、エチレン・ α -オレフィン共重合ゴム部分架橋物とカルボキシル基またはその無水物基含有エチレン・ α -オレフィン共重合ゴムとが80/20~20/80の重量比で、かつこれらの合計量100重量部当たりポリ
 5 オレフィン系樹脂が25~200重量部を占める接着性熱可塑性エラストマー。

2 カルボキシル基またはその無水物基を有するエチレン・ α -オレフィン共重合ゴムが α 、 β -不飽和カルボン酸またはその酸無水物をグラフト共重合させたエチレン・ α -オレフィン共重合
 15 ゴムである特許請求の範囲第1項記載の接着性熱可塑性エラストマー。

発明の詳細な説明

本発明は、接着性熱可塑性エラストマーに関する。更に詳しくは、自動車内装材などとして有効
 20 に使用される積層体の構成に用いられる接着性熱可塑性エラストマーに関する。

自動車の床、壁、天井などの内装材としては、

表面がエンボス加工され、そこにしば付けされた皮革模様を有するポリ塩化ビニル層からなり、それが発泡体層および必要に応じて樹脂骨材層で順次裏打ちされた積層体が従来から用いられている。このような積層体は、次のような各工程を経て製造されている：

(1) 軟質ポリ塩化ビニルをカレンダー成形してシートを作製する

(2) このシート表面に、ポリオールとポリイソシアネートとの混合物を塗布し、ウレタン処理することによって艶消処理を行なう

この艶消処理は、後記工程(7)の熱成形時にシート表面が光沢を帯びてくるのを予め防止することにある

(3) エンボス加工して、しば付けされた皮革模様を表面に形成させる

(4) 表面がエンボス加工されたシートの裏面を火炎処理して溶融させ、別途供給されるポリウレタン発泡体シートとロールにより圧着させる

(5) ポリ塩化ビニルシートとポリウレタン発泡体シートとの積層シートのポリウレタン発泡体シート側に、接着剤層を更に設ける

(6) 真空成形、圧空成形などの熱成形法により、

所定形状の樹脂骨材を成形する

- (7) ポリ塩化ビニル-ポリウレタン発泡体-接着剤積層シートを予備加熱した後、これを樹脂骨材成形品に載置し、両者を熱成形して一体化する

しかるに、こうしたポリ塩化ビニル層に代えて、ポリオレフィン系樹脂、エチレン・ α -オレフィン共重合ゴムの部分架橋物およびカルボキシル基またはその無水物基を含有するエチレン・ α -オレフィン共重合ゴムのブレンド体からなる熱可塑性エラストマー層を用いると、その製造上および性質上いくつかの点で著しくすぐれていることが見出された。即ち、

- (a) このような積層体は、ポリオレフィン系樹脂、エチレン・ α -オレフィン共重合ゴムの部分架橋物およびカルボキシル基またはその無水物基含有エチレン・ α -オレフィン共重合ゴムのブレンド体を約150~250°Cの押出機からT-ダイ法によつて押出し、押出された熔融状態にあるシート状の熱可塑性エラストマーを、ポリウレタン発泡体シートと積層させた状態で一對のロール間を通し、その際熱可塑性エラストマーシートはロール温度約60~70°Cのエンボス加工用ロール側に、またポリウレタン発泡体シートは加熱されていない通常ロール側に接触させるようにして製造される。

この結果、軟質ポリ塩化ビニルを用いた場合の前記工程(1)~(4)に相当する工程がわずかに一工程で行われ、そこに表面がエンボス加工された積層体を与える。即ち、この積層体は、後で行われる骨材成形品との加熱による一体成形時に艶を生ずることがないので、前記工程(2)の如き艶消し工程を特に設ける必要性がない。また、これに関連して、ポリ塩化ビニルの場合には、艶消し処理をするために、前記工程(1)の如く予めそれをシート状に成形しておくことを必要としているが、本発明にあつては熱可塑性エラストマーのシート状への押出しと同時に（引続いて）ポリウレタン発泡体シートへの融着を容易に行なうことができ、このことは前記工程(4)にみられるようなポリウレタン発泡体シートとの接着のためのポリ塩化ビニルシートの火炎処理の如き工程をも不必要とさせる。しかも、熱可塑性エラストマーシートのエンボス加工は、ポ

リウレタン発泡体シートとの積層時に同時に行なうことができ、前記工程(3)の如きエンボス加工工程を特に別に設ける必要もない。

- (b) 積層体の性質についていえば、この積層体は軽量性、柔軟性および表面の耐傷付性の点ですぐれ、また可塑剤含有軟質ポリ塩化ビニルを用いた場合のような表面のべとつき感もなく、更に熱可塑性エラストマーおよびポリウレタン発泡体はいずれも耐熱性にすぐれているので、積層体全体としても耐熱性にすぐれ、このため特に夏季に室内が高温となる自動車の内装材などとして有効に使用することができる。

本発明は、かかる用途などに有効に使用される積層体の構成に用いられる接着性熱可塑性エラストマーに係り、この接着性熱可塑性エラストマーは、ポリオレフィン系樹脂、エチレン・ α -オレフィン共重合ゴムの部分架橋物およびカルボキシル基またはその無水物基を含有するエチレン・ α -オレフィン共重合ゴムのブレンド体からなる。このようなブレンド体からなる熱可塑性エラストマー層は、ポリウレタン発泡体層と積層させることにより、自動車用内装材などとして有効に使用される積層体を提供する。

本発明に係る接着性熱可塑性エラストマーは、以下に列挙する公知の熱可塑性エラストマー、即ち

- (i) エチレンまたはプロピレンの単独重合体または少量の他の重合性単量体との共重合体によつて代表される各種ポリオレフィン系樹脂およびエチレンと炭素数3~14の α -オレフィンとの2元共重合体ゴムまたはこれに各種ポリエン化合物を更に共重合させた3元共重合体ゴムであるエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムの部分架橋物のブレンド体からなる熱可塑性エラストマー（例えば、特公昭53-21021号公報および特開昭55-71738号公報参照）
- (ii) ペルオキシド分解型ポリオレフィン系樹脂とエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムとのブレンド体を有機ペルオキシドの存在下に動的に熱処理して得られた熱可塑性エラストマー（例えば特公昭53-34210号公報、特開昭53-149240号公報および同53-149241号公報参照）
- (iii) ペルオキシド分解型ポリオレフィン系樹脂とエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムとの

ブレンド体を有機ペルオキシドの存在下に動的に熱処理して得られたものに、更にポリオレフィン系樹脂をブレンドして得られた熱可塑性エラストマー（例えば特開昭53-145857号公報および同54-16554号公報参照）

- (iv) エチレンの単独重合体または少量の他の重合性単量体との共重合体によつて代表されるペルオキシド架橋型ポリオレフィン系樹脂、プロピレンの単独重合体または少量の他の重合性単量体との共重合体によつて代表されるペルオキシド非架橋型ポリオレフィン系樹脂およびエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムのブレンド体を動的に熱処理して得られた熱可塑性エラストマー（例えば特開昭55-71739号公報参照）と同様にして調製される。

具体的には、ポリオレフィン系樹脂とエチレン・ α -オレフィン共重合ゴムの部分架橋物とからなる熱可塑性エラストマーを上記の如く公知方法に準じて製造した後、これにカルボキシル基またはその無水物基含有エチレン・ α -オレフィン共重合ゴムをブレンドする方法などによつて、接着性熱可塑性エラストマーの調製が行われる。

カルボキシル基またはその無水物基を含有するエチレン・ α -オレフィン共重合ゴムとしては、エチレン・ α -オレフィンおよびカルボキシル基または無水物基を含有する単量体化合物との共重合体が主として用いられ、この種の共重合体は、それ自体公知の共重合法、エチレン・ α -オレフィン共重合ゴムへのグラフト共重合法などによつて得られる。

エチレンなどと共重合される α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテンなどが用いられ、またカルボキシル基またはその無水物基を含有する単量体化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ハイミツク酸、無水ハイミツク酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸またはその酸無水物が多く用いられる。好ましいのは、これらの α 、 β -不飽和カルボン酸またはその酸無水物をグラフト共重合させたエチレン・ α -オレフィン共重合ゴムであり、得られたグラフト共重合体は若干部分架橋されているものもあり、同様に使用される。この他に、ポリオレフィンを酸化して分子中にカル

ボキシル基を導入したものなども用いられる。

また、これらの共重合ゴムは、ポリエン成分を含有していてもよく、ポリエン成分としては、例えばジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、1,4-ヘキサジエンなどが挙げられ、その共重合割合は、一般にヨウ素価表示で40以下であることが好ましい。なお、エチレンと α -オレフィンとは、約50/50~95/5のモル比のものが一般に用いられる。

- これらのカルボキシル基またはその無水物基含有エチレン・ α -オレフィン共重合ゴムは、一般にムーニー粘度 $ML_{1+1}(100^{\circ}C)$ が約1~150、好ましくは約1~100の範囲内のものが用いられ、そのカルボキシル基（-COOH）または無水物基（ただし、無水物基はカルボキシル基が2個あるものとして計算）の含有量は、一般に約0.02~10重量%、好ましくは約0.05~5重量%の範囲内で広く選択することができ、これらは若干部分架橋していてもよいこと前述の如くである。そして、ブレンド体に対し、カルボキシル基としての含有量が約0.005~8重量%、好ましくは約0.1~4重量%の範囲となるような割合でブレンドして用いられる。

- 更に、部分架橋さるべきエチレン・ α -オレフィン共重合ゴムとしては、主として強度的な理由から、エチレンと α -オレフィンとが約50/50~90/10、好ましくは約70/30~85/15のモル比で、またムーニー粘度 $ML_{1+1}(121^{\circ}C)$ が約20以上、好ましくは約40~80のものが使用されることが望ましい。この共重合ゴムの場合にも、前述と同様のポリエン成分を共重合させていてもよく、その量はヨウ素価表示で約40以下であることが好ましい。そして、これらのエチレン・ α -オレフィン共重合ゴムの部分架橋は、一般に熱可塑性エラストマー100重量部に対し約0.1~2重量部の有機ペルオキシドを用いて、動的に熱処理して行われる。

- 本発明の接着性熱可塑性エラストマーにおいては、エチレン・ α -オレフィン共重合ゴム部分架橋物とカルボキシル基またはその無水物基含有エチレン・ α -オレフィン共重合ゴムとが、約80/20~20/80、好ましくは約70/30~30/70の重量比で、かつそれらの合計量100重量部当りポリオレフィン系樹脂が約25~200重量部を占めるようにブレンドして用いられる。

これらの接着性熱可塑性エラストマー中には、必要に応じてポリイソブチレン、ブチルゴムなどによつて代表されるペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム状物質および／または鉱物油系軟化剤などを更にブレンドすることができる。

かかるブレンド体からなる接着性熱可塑性エラストマー層に積層されるポリウレタン発泡体シートとしては、硬さの点から分類される軟質、半硬質または硬質のもの、あるいはポリオール成分の点から分類されるポリエステル系またはポリエーテル系のもののいずれの発泡体も使用することができる。特に、ほぼ完全に連続気泡構造を有している軟質発泡体を用いると、それから得られた積層体は、柔軟性、耐熱性、吸音性などの点ですぐれている。また、発泡倍率としては、約10～100倍程度のものが使用される。

このようにして得られた積層体は、熱可塑性エラストマー層とポリウレタン発泡体層との間の層間接着性の点で著しくすぐれており、ポリウレタン発泡体層の破断なくして両層間を剥離させることができない。

この積層体は、一般に熱可塑性エラストマー層の厚さを約0.1～1mm、またポリウレタン発泡体層の厚さを約0.5～20mmとして積層されており、従来のポリ塩化ビニルとポリウレタン発泡体との積層体と比較して軽量であり、可塑剤の滲出による表面のベトツキの問題もなく、耐熱性の点でもすぐれている。従つて、自動車用内装材以外にも、家具、建材、家電用品ハウジング、かばん、スポーツ用品、事務用品などの表皮材などとして有効に使用することができる。

次に、実施例について本発明を説明する。

実施例 1

- (A成分) エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン3元共重合ゴム；エチレン単位／プロピレン単位（モル比）：78／22、ヨウ素価15、ムーニー粘度（ ML_{1+4} 、121℃）61
- (B成分) アイソタクチックポリプロピレン樹脂；メルトインデックス13g／10分（230℃）
- (C成分) 1, 3-ビス（第3ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン20重量％、ジビニルベンゼン30重量％およ

びパラフィン系鉱油50重量％よりなる混合物

上記（A成分）70重量部、（B成分）30重量部および（C成分）1重量部をヘンシエル・ミキサーで混合し、その後混合物を120～140℃に予熱された密閉型パンバリー・ミキサー中に移し、180～190℃で10分間混練および架橋反応を行なつた。

このようにして製造された熱可塑性エラストマー70重量部を、無水マレイン酸グラフトエチレン・プロピレン共重合ゴム（エチレン／プロピレンモル比80／20、ムーニー粘度 ML_{1+4} （121℃）60、カルボキシル基含有量0.5重量％、若干部分架橋している）30重量部とブレンドしたブレンド体を、東芝製90mm径T-ダイ押出成形機を用いて、スクリューがフルフライト、 $L/D=22$ 、押出温度220℃、T-ダイがコートハンガーダイ、引取速度2.5m／分でシート状に押出し、押出された熔融状態にあるシート状の接着性熱可塑性エラストマーを、ポリウレタン発泡体シート（ポリエステル系、発泡倍率40倍、厚さ4mm）と積層させた状態で一對のロール間を通し、その際熱可塑性エラストマーシートは、ロール温度60℃のエンボス加工用ロール側に、またポリウレタン発泡体シートは加熱されていない通常ロール側に接触させるようにし、表皮層が0.3mmの厚さを有する積層体を製造した。

実施例 2

実施例1において、無水マレイン酸グラフトエチレン・プロピレン共重合ゴムの代りに、同量の無水マレイン酸グラフトエチレン・1-ブテン共重合ゴム（エチレン／1-ブテンモル比90／10、ムーニー粘度 ML_{1+4} （121℃）40、カルボキシル基含有量0.5重量％）が用いられた。

比較例

実施例1において、製造された熱可塑性エラストマーに無水マレイン酸グラフトポリエチレン樹脂をブレンドすることなくシート状に押出し、ポリウレタン発泡体シートと積層させた。

以上の各実施例および比較例で得られた積層シートから、幅25mm、長さ100mmの試験片を切り取り、インストロン試験機を用いて、T-ピール剥離試験（試験速度50mm／分、測定温度25℃）を行なつた。各実施例のものについては、200g／25mm幅以上（ポリウレタン発泡体破断）の接着強度

(5)

特公 平 2-51455

9

10

が測定されたが、比較例のものの接着強度は20 $\text{g}/25\text{mm}$ 幅にすぎなかった。